

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000421

International filing date: 18 January 2005 (18.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 102004004496.1
Filing date: 28 January 2004 (28.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

21.01.2005



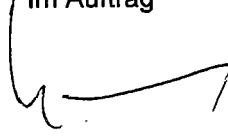
**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 004 496.1
Anmeldetag: 28. Januar 2004
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polymeren
IPC: C 08 F 20/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag


Hoß

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die Natriumacrylateinheiten enthalten, durch radikalische Polymerisation von Natriumacrylat und gegebenenfalls anderen Monomeren in wässrigem Medium, dadurch gekennzeichnet, dass man eine übersättigte wässrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine übersättigte wässrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt, die 10 bis 100 Mol-% Natriumacrylat und 0 bis 90 Mol-% Acrylsäure enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine übersättigte wässrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt, die 10 bis 95 Mol-% Natriumacrylat und 5 bis 90 Mol-% Acrylsäure enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine übersättigte wässrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt, die 40 bis 90 Mol-% Natriumacrylat und 10 bis 60 Mol-% Acrylsäure enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die übersättigte wässrige Lösung 0,001 bis 5 Mol-% eines mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Monomeren enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der übersättigten wässrigen Monomerlösung festes, wasserfreies Natriumacrylat einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man festes Natriumacrylat mit einem Wassergehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% zur Herstellung der übersättigten wässrigen Lösung einsetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine übersättigte wässrige Lösung oder Dispersion von Natriumacrylat eingesetzt wird, welche durch Neutralisation von Acrylsäure mit Natronlauge, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat erhalten wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem das feste Natriumacrylat ganz oder teilweise durch ein anderes wasserlösliches Salz der Acrylsäure oder Methacrylsäure ersetzt wird.
10. Acrylateinheiten enthaltende Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 9.

11. Verwendung von festem Salzen des Acrylat zur Herstellung von Polymeren
durch Lösen des festen Salzes des Acrylats in Wasser zu einer übersättigten
wässrigen Monomerlösung und Polymerisieren der Monomerlösung gegebenen-
falls in Gegenwart von anderen Monomeren.

Verfahren zur Herstellung von Polymeren

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die Natriumacrylateinheiten enthalten, in wässrigem Medium.

Die Herstellung von Natriumacrylat ist bekannt. So mischt man beispielsweise gemäß der Lehre der GB-C-1,073,856 eine Lösung von Natronlauge in Methanol mit einer

- 10 Lösung von Acrylsäure in Methanol bei Temperaturen in dem Bereich von 5 bis 50°C. Vorzugsweise fügt man die Lösung der Natronlauge in Methanol zur Acrylsäurelösung. Das dabei entstehende Natriumacrylat fällt aus der Lösung aus und kann zentrifugiert bzw. abfiltriert werden. Das feste Natriumacrylat kann getrocknet werden, wobei man vorzugsweise eine Temperatur von unterhalb 40°C einstellt.

15

Aus der EP-B-0 372 706 ist die Herstellung von Salzen der Acrylsäure durch Neutralisation von Acrylsäure mit einer basischen Verbindung in wässrigem Medium bekannt, wobei man Acrylsäure und basische Verbindung zu Wasser zusetzt und den Neutralisationsgrad der Acrylsäure zunächst auf 75 bis 100 Mol-% einstellt, dann den Neutralisationsgrad

- 20 durch weitere Zugabe der basischen Verbindung auf 100,1 bis 110 Mol-% erhöht, das Reaktionsgemisch 1 Minute bis 120 Minuten bei diesem Neutralisationsgrad belässt und anschließend soviel Acrylsäure zugibt, dass der Neutralisationsgrad der Acrylsäure 20 bis 100 Mol-% beträgt. Die so erhältlichen wässrigen Lösungen von teilweise oder vollständig neutralisierter Acrylsäure werden in Gegenwart von Vernetzern zur Herstellung von vernetzten Polyacrylaten eingesetzt, die einen geringeren Restmonomerengehalt als diejenigen Polymeren haben, die durch Polymerisation von Acrylaten erhältlich sind, die nicht mit einem Überschuss an Neutralisationsmittel behandelt wurden.

30

In DE 10234772 wird ein Verfahren zur Herstellung von Superabsorbern beschrieben. Hierbei wird aus festem Na-Acrylat eine nicht übersättigte Lösung hergestellt. Offenbar sind auch Aufschwemmungen von Natriumacrylat in Wasser.

35

Um eine vorzeitige Polymerisation zu vermeiden bzw. zurückzudrängen, enthält die handelsübliche Acrylsäure in aller Regel mindestens einen Stabilisator. Polymerisiert man eine stabilisatorhaltige Acrylsäure, so erhält man beispielsweise bei der Herstellung von superabsorbierenden Polymeren nach dem aus der obengenannten Literaturstelle bekannten Verfahren gefärbte Produkte. Um farblose Superabsorber herzustellen, ist es erforderlich, eine stabilisatorhaltige Acrylsäure zunächst zu destillieren oder den Stabilisator durch Absorption z.B. an Aktivkohle, aus der Acrylsäure zu entfernen und die Acrylsäure möglichst umgehend zu polymerisieren. Die bisher angewandten Verfahren zur Herstellung von vernetzten superabsorbierenden Polyacrylaten zeichnen

sich besonders dadurch aus, dass ungesättigte Lösungen von Natriumacrylat eingesetzt werden wodurch die Raum-Zeit-Ausbeute nicht maximiert wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Polymerisationsverfahren 5 zur Verfügung zu stellen, welches die Raum-Zeit-Ausbeute durch Einsatz einer hochkonzentrierten Monomerenlösung verbessert und auf diesem Weg qualitativ hochwertige Polymere kostengünstig zur Verfügung zu stellen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass Polymere, die durch Polymerisation übersättigter Natriumacrylatlösungen erhalten werden, eine sehr gute Produktqualität mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute vereinen können. 10

Polymere die nach der erfindungsgemäßen Methode hergestellt werden können sind insbesondere Flockungsmittel und Superabsorber. Superabsorber sind bevorzugt. Unter Superabsorber werden Polymere verstanden die bei einem Druck von 5 g/cm^2 mindestens 15 $10 \text{ g Wasser pro g Polymer}$ absorbieren können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die Natriumacrylateinheiten enthalten, durch radikalische Polymerisation 20 von Natriumacrylat und gegebenenfalls anderen Monomeren in wässrigem Medium, wenn man eine übersättigte wässrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt, die durch Lösen von festem Natriumacrylat in einem wässrigen Medium und anschließendem Abkühlen erhältlich ist oder die durch Neutralisation einer ausreichend hoch konzentrierten Acrylsäurelösung vor der Polymerisation erhältlich ist. Diese übersättigte Lösung kann falls gewünscht auch stabilisiert werden, z. B. durch Zusatz entsprechender Polymere. Aus der übersättigten Lösung kann Natriumacrylat teilweise auch wieder 25 ausgefällt werden.

Unter einer übersättigten Lösung wird der metastabile Zustand verstanden, in dem sich 30 mehr Salz der Acrylsäure in Lösung befindet, als in einer vollständig gesättigten Lösung des Salzes im thermodynamisch stabilen Gleichgewicht.

Natriumacrylat in fester Form ist zwar in der Literatur beschrieben, wurde jedoch bisher 35 nicht zur Herstellung von Polymeren verwendet. Um Natriumacrylateinheiten enthaltende Polymere herzustellen, ging man bisher immer von wässrigen Natriumacrylatlösungen aus, die - meistens unmittelbar vor der Polymerisation – durch Neutralisieren von reiner Acrylsäure oder von stabilisatorhaltiger Acrylsäure mit wässriger Natronlauge hergestellt wurde. Da reine Acrylsäure nicht beständig ist, war es erforderlich, sie direkt nach der Destillation bzw. nach einer fraktionierten Kristallisation mit wässriger 40 Natronlauge zu neutralisieren. Das feste Natriumacrylat ist ausreichend beständig, so dass es ohne Stabilisierung gegen Polymerisation längere Zeit gelagert und transpor-

tiert werden kann. Für Lagerung und Transport von Natriumacrylat sollten die Temperaturen 40°C nicht übersteigen. Sie liegen meistens in dem Bereich von beispielsweise 5 bis 35°C, insbesondere 10 bis 20°C.

- 5 Das feste Natriumacrylat hat beispielsweise einen mittleren Teilchendurchmesser von 45 μm bis 2000 μm , vorzugsweise 45 μm bis 500 μm . Vorzugsweise geht man zur Herstellung der wässrigen Monomerlösungen von wasserfreiem Natriumacrylat aus. Das feste, pulvelförmige Natriumacrylat, das hygroskopisch ist, kann jedoch auch beispielsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% Wasser enthalten.
 - 10 Beim Erhitzen von festem Natriumacrylat tritt bis zu einer Temperatur von 250°C praktisch keine Veränderung des festen Salzes ein, es zersetzt sich vielmehr erst oberhalb dieser Temperatur beim Schmelzen.
 - 15 Das feste Natriumacrylat ist sehr leicht in Wasser löslich. Man kann daraus wässrige Monomerlösungen oder wässrige Dispersionen bereiten, die beispielsweise 5 bis 75, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-% Natriumacrylat enthalten. Oberhalb einer Konzentration von mehr als 45 Gew.% Natriumacrylat liegen Dispersionen von Natriumacrylat vor. Diese Lösungen bzw. Dispersionen können direkt polymerisiert werden. Bei der Polymerisation der wässrigen Natriumacrylatdispersionen reagiert zunächst das in Wasser gelöste Natriumacrylat, das dispergierte Natriumacrylat löst sich im Verlauf der Polymerisation. Man kann jedoch auch gegebenenfalls Acrylsäure zu diesen Lösungen geben, so dass man eine partiell neutralisierte Acrylsäure mit einem Neutralisationsgrad von beispielsweise 10 bis 95 Mol.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Mol.-% und insbesondere 60 bis 80 Mol.-% erhält.
 - 20
 - 25
 - 30
 - 35
 - 40
- Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren Acrylsäure mit Natronlauge, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat zu einer übersättigten wässrigen Lösung von Natriumacrylat und Acrylsäure neutralisiert, wobei das Natriumacrylat teilweise ausgefällt wird.
- Die so erhaltenen übersättigten wässrigen Monomerlösungen bzw. Ausfällungen von Natrium-acrylat können gegebenenfalls weitere wasserlösliche Comonomere enthalten, z.B. Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Alkalimetall- und Ammoniumsalze sowie Amide der genannten Säuren, Hydroxyalkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, N-Vinylformamid und Diallyldimethylammoniumchlorid. Die erfindungsgemäß einzusetzenden wässrigen Monomerlösungen von Natriumacrylat können auch mit wasserunlöslichen Monomeren wie Styrol und/oder (Meth)acrylsäureestern von einwertigen Alkoholen, z.B. n-, tert- oder Iso-butylacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Vinylestern wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, copolymerisiert werden. Hierbei erhält man wässrige Dispersionen

oder – je nach Menge der bei der Copolymerisation eingesetzten wasserlöslichen Monomeren – wässrige Polymerlösungen von hydrophob modifizierten Polymeren.

In der bevorzugten Verfahrensvariante setzt man der Acrylatlösung vor der Polymerisation noch saure Comonomere wie z.B. Acrylsäure zu.

Das feste Natriumacrylat kann erfindungsgemäß auch ganz oder teilweise durch ein anderes festes wasserlösliches Salz ersetzt werden, z.B. durch Ammonium- oder Kaliumacrylat oder durch Erdalkalimetallacrylate wie insbesondere Magnesium-, Strontium oder Bariumacrylat. Auch Mischungen der in Betracht kommenden festen Alkalimetall- und Erdalkalimetallacrylate können polymerisiert werden. Die übersättigten Lösungen dieser Salze enthalten entsprechend ihrer Löslichkeit zum Teil auch höhere Konzentrationen an Acrylat. Die hier beschriebene Erfindung wird am Beispiel Natriumacrylat im Detail erläutert, kann aber vom Fachmann entsprechend auf andere Salze des Acrylats übertragen werden. Die Erfindung kann entsprechend auch bei Salzen des Methacrylats eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden übersättigten wässrigen Monomerlösungen oder Dispersionen von Natriumacrylat und gegebenenfalls Acrylsäure werden vorzugsweise zur Herstellung von wasserunlöslichen, vernetzten, gelförmigen Polymerisaten verwendet. Solche Polymeren werden erhalten, indem man die erfindungsgemäß einzusetzenden übersättigten wässrigen Lösungen von Natriumacrylat in Gegenwart von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-% eines mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Monomerer polymerisiert. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylenbisacrylamid, Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyalkylenglykolen mit Molmassen von 100 bis 1500, Trimethylolpropantrimethacrylat, mindestens zweifach mit Acrylsäure oder mit Methacrylsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit 1 bis 8 Mol Ethylenoxid pro OH-Gruppe, insbesondere die vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterten Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit 2 bis 6 Mol Ethylenoxid pro OH-Gruppe, Triallylamin oder Tetraallylammoniumchlorid. Verfahren zur Herstellung der gelförmigen, vernetzten Polymeren sind beispielsweise aus der zum Stand der Technik genannten EP-B-0 372 706, Seiten 6 und 7 sowie der WO-A-99/42494, Seiten 4 bis 8 sowie der WO 01/38402 bekannt. Man erhält teilchenförmige Hydrogele, die einen mittleren Teilchendurchmesser von beispielsweise 45 bis 1000 μm , vorzugsweise 150 bis 850 μm , besonders bevorzugt <700 μm haben.

Um teilchenförmige Hydrogele mit einer hohen Gelfestigkeit herzustellen, unterwirft man die teilchenförmigen Hydrogele einer Oberflächennachvernetzung. Beispiele für geeignete Oberflächennachvernetzungsmittel sind mehrwertige Alkohole, vgl.

- US-A-4 666 983, sowie 2-Oxazolidinone, vgl. WO-A-99/42494. Die Nachvernetzung von teilchenförmigen Hydrogelen ist in den genannten Literaturstellen ausführlich beschrieben. Üblicherweise besprüht man die teilchenförmigen Hydrogele mit einer Lösung mindestens eines Vernetzers in einem inerten Lösemittel wie Wasser oder Gemischen von Wasser mit einem einwertigen oder mehrwertigen Alkohol. Zur Oberflächenachvernetzung erhitzt man die mit einer Lösung des Vernetzers behandelten Hydrogelteilchen auf eine Temperatur in dem Bereich von 50 bis 250°C, vorzugsweise 115 bis 190°C.
- 10 Erfindungsgemäß wird festes Natriumacrylat oder durch übersättigende Neutralisation teilweise gefällt Natriumacrylat zur Herstellung der übersättigten wässrigen Monomerlösungen verwendet. Dies führt zu hochkonzentrierten Reaktionsgemischen, die gegenüber den bekannten Verfahren eine gesteigerte Raum-Zeit-Ausbeute durch den stark erhöhten Feststoffgehalt ermöglichen. Die erfindungsgemäßen Reaktionsgemische stellen übersättigte, gegebenenfalls stabilisierte, Lösungen oder Ausfällungen, Aufschlammungen oder Dispersionen von Natriumacrylat, entstanden aus übersättigten Lösungen von Natriumacrylat, in wässriger Acrylsäure dar.
- 20 Die erfindungsgemäßen übersättigten Lösungen von Natriumacrylat sind in jedem bekannten Polymerisationsverfahren verwendbar. Beispielsweise können sie bevorzugt in Kneterverfahren oder Bandverfahren eingesetzt werden. Weiterhin können sie in dünnen Schichten auf Walzen oder Bändern polymerisiert werden, oder aber sie werden versprüht und als Tröpfchen in der Gasphase polymerisiert.
- 25 Die Salze der Acrylsäure sind in festem Zustand als auch in wässriger Lösung stabil, so dass bei der Lagerung der festen Salze bzw. von wässrigen Lösungen der Salze keine Diacrylsäure gebildet wird. Polymere, die aus diesem Monomeren hergestellt werden, können ohne Erhöhung des Restgehaltes an Acrylsäure im Polymeren auf höhere Temperaturen erhitzt werden, z.B. auf 190 bis 210°C. Wird dagegen bei der 30 Polymerisation Acrylsäure eingesetzt, die Diacrylsäure enthält, so beobachtet man beim Erhitzen von Polymeren, die aus diesen Monomeren hergestellt wurden, eine Rückspaltung der einpolymerisierten Diacrylsäure unter Freisetzung von Acrylsäure. Daher haben solche Polymere nach einer thermischen Beanspruchung einen höheren Restmonomergehalt als vorher. Natriumacrylat braucht außerdem nicht durch Zusatz 35 von Inhibitoren gegen vorzeitige Polymerisation stabilisiert zu werden.

So erhält man beispielsweise nach der Oberflächenvernetzung teilchenförmige Hydrogele mit einer Farbzahl nach DIN 5033 L ≥ 90 sowie Farbzahl b < 10, vorzugsweise ist L ≥ 93 und b < 8.

Die Werte für die SFC (Saline Flow Conductivity) der an der Oberfläche nachvernetzten Teilchen betragen beispielsweise >25, bevorzugt >60 und insbesondere >100.

Der Gehalt an restlicher Acrylsäure in den teilchenförmigen Hydrogelen, die einer Oberflächennachvernetzung unterworfen wurden, liegt beispielsweise <500 ppm, vorzugsweise <300 ppm.

Diese Teilchen haben eine CRC (Centrifuge Retention Capacity) von 20 bis 40 g/g und weisen einen Gehalt an 16h-Extrahierbaren Bestandteilen von unter 20 Gew.%, bevorzugt unter 15 Gew.%, besonders bevorzugt unter 10 Gew.% und am meisten bevorzugt unter 7,5 Gew.% nach Oberflächennachvernetzung auf.

Meßmethoden

15 Die Bestimmung der 16 h-Extrahierbaren wurde gemäß ISO/DIS 17190-10 durchgeführt. SFC (Saline Flow Conductivity) wurde nach der in der US-A-5,599,335 angegebenen Testmethode bestimmt.

20 CRC (Centrifuge Retention Capacity) und AUL (Absorption under Load) wurden nach der auf den Seiten 8 und 9 der WO-A-99/42494 gegebenen Vorschrift ermittelt.

Die Farbzahlen wurden nach DIN 5033 ermittelt (siehe auch Richard S. Hunter, The Measurement of Appearance, Wiley NY 1975). Verwendet wurde ein Hunterlab LS 5100 Colorimeter.

25

Beispiel 1:

30 In einem gut gerührten Laborreaktor mit Kühlmantel werden 254 g deionisiertes Wasser und 339,2 g 50 Gew.-%-ige Natriumhydroxidlösung vorgelegt. Dann werden langsam und unter guter Kühlung 406,8 g Acrylsäure zugetropft, wobei die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 40 C ansteigen darf. Es kommt zu einer teilweisen Ausfällung von feinteiligem Natriumacrylat welches zur Oberfläche aufschwimmt. Nach Beendigung der Laugezugabe wird auf 20 C gekühlt und es werden noch 0,407 g 15-fach ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat (SR 9035, Fa. Sartomer) zugegeben.

35

100 g dieser Reaktionslösung gibt man in eine kleine Wanne aus rostfreiem Stahl, so dass die Schichtdicke ca. 1 cm beträgt. Man fügt noch 0,10 g Kaliumpersulfat –gelöst in sehr wenig Wasser- hinzu, röhrt kurz um und stellt die Wanne auf eine Heizplatte, deren Oberflächentemperatur ca. 120 C beträgt.

40

- Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion lebhaft und unter Wasserverdampfung, wobei das ausgefallene feste Natriumacrylat langsam und vollständig in Lösung geht und mit einpolymerisiert wird. Nach Beendigung der Reaktion wird die harte Masse in grobe, ca. 1 cm große Stücke gebrochen oder mit einer Schere zerschnitten und bei 140 C im 5 Umlaufschrank ca. 3 h getrocknet. Vor und nach der Trocknung wird zurückgewogen, der Feststoffgehalt der gebrochenen Masse beträgt nach der Polymerisation ca. 68 Gew.%.

- Das getrocknete Polymer wird gemahlen und bei 150 – 850 Mikrometer abgesiebt. Es 10 weist folgende Eigenschaften auf:

CRC = 38 g/g, AUL 0.3 psi = 10 g/g, Extrahierbare 3h = 16 Gew.%

- 15 20 g des pulverisierten Polymers wird nun mit einer Lösung von 0,02 g Ethylen-glycoldiglycidylether in 1,0 g Wasser unter Rühren besprüht und anschließend 1 h bei 150 C auf einem Uhrglas im Umlaufschrank getrocknet. Es wird dann nochmals über ein 850 Mikrometer-Sieb gesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Das getrocknete Polymer weist nun folgende Eigenschaften auf:

- 20 CRC = 36 g/g, AUL 0.3 psi = 34 g/g, AUL 0.7 psi = 21 g/g,
Extrahierbare 3h = 8 Gew.%

Beispiel 2:

- 25 In einem gut gerührten Laborreaktor mit Kühlmantel werden 254 g deionisiertes Wasser und 406,8 g Acrylsäure vorgelegt. Dann werden langsam und unter guter Kühlung 339,2 g 50 Gew.%ige Natriumhydroxidlösung zugetropft, wobei die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 40 C ansteigen darf. Es kommt zu einer teilweisen Ausfällung von feinteiligem Natriumacrylat welches zur Oberfläche aufschwimmt. Nach Beendigung der Laugezugabe wird auf 20 C gekühlt und es werden noch 0,814 g 15-fach ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat (SR 9035, Fa. Sartomer) zugegeben.

- 35 100 g dieser Reaktionslösung gibt man in eine kleine Wanne aus rostfreiem Stahl, so dass die Schichtdicke ca. 1 cm beträgt. Man fügt noch 0,10 g Kaliumpersulfat –gelöst in sehr wenig Wasser- hinzu, röhrt kurz um und stellt die Wanne auf eine Heizplatte, deren Oberflächentemperatur ca. 120 C beträgt.

- 40 Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion lebhaft und unter Wasserverdampfung, wobei das ausgefallene feste Natriumacrylat langsam und vollständig in Lösung geht und mit einpolymerisiert wird. Nach Beendigung der Reaktion wird die harte Masse in grobe,

maximal 1 cm große Stücke gebrochen oder mit einer Schere zerschnitten und bei 140 C im Umluftschränk ca. 3 h getrocknet. Vor und nach der Trocknung wird zurückgewogen, der Feststoffgehalt der gebrochenen Masse beträgt nach der Polymerisation ca. 71 Gew.%.

5

Das getrocknete Polymer wird gemahlen und bei 150 – 850 Mikrometer abgesiebt. Es weist folgende Eigenschaften auf:

CRC = 34 g/g, AUL 0.3 psi = 15 g/g, Extrahierbare 3h = 13 Gew.%

10

20 g des pulverisierten Polymers wird nun mit einer Lösung von 0,02 g Ethylen-glycoldiglycidylether und 0,01 g Sorbitanmonolaurat (Span 20) in 1,0 g Wasser unter Rühren besprüht und anschließend 1 h bei 150 C auf einem Uhrglas im Umluftschränk getrocknet. Es wird dann nochmals über ein 850 Mikrometer-Sieb gesiebt, um Klumpen zu entfernen.

15

Das getrocknete Polymer weist nun folgende Eigenschaften auf:

CRC = 30 g/g, AUL 0.3 psi = 31 g/g, AUL 0.7 psi = 24 g/g,

20 Extrahierbare 3h = 6 Gew.%

Beispiel 3:

25 In einem gut gerührten Laborreaktor mit Kühlmantel werden 316 g deionisiertes Wasser vorgelegt, darin werden dann 100 g festes Natriumacrylat gelöst und 330 g Acrylsäure hinzugefügt – die Temperatur wird hierbei zwischen 20 und 40 C über den Mantel gehalten. Dann werden langsam und unter guter Kühlung 254 g 50 Gew.%ige Natriumhydroxidlösung zugetropft, wobei die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 40 C ansteigen darf. Es kommt zu einer teilweisen Ausfällung von feinteiligem 30 Natrium-acrylat welches zur Oberfläche aufschwimmt. Nach Beendigung der Laugezugebung wird auf 20 C gekühlt und es werden noch 0,407 g 15-fach ethoxyliertes Trimethylol-propantriacrylat (SR 9035, Fa. Sartomer) zugegeben.

35 100 g dieser Reaktionslösung gibt man in eine kleine Wanne aus rostfreiem Stahl, so dass die Schichtdicke ca. 1 cm beträgt. Man fügt noch 0,10 g Kaliumpersulfat –gelöst in sehr wenig Wasser- hinzu, röhrt kurz um und fügt dann eine winzige Spur Ascorbinsäure gelöst in wenig Wasser hinzu. Die Menge der Ascorbinsäure muss sehr klein gehalten werden, typisch unter 0,01 Gew.% bezogen auf Monomer, da es ansonsten zu einem sehr heftigen Start der Reaktion kommt.

- Nach sehr kurzer Zeit beginnt die Reaktion lebhaft und unter Wasserverdampfung, wobei das ausgefallene feste Natriumacrylat langsam und vollständig in Lösung geht und mit einpolymerisiert wird. Nach Beendigung der Reaktion wird die harte Masse in grobe, ca. 1 cm große Stücke gebrochen oder mit einer Schere zerschnitten und bei
- 5 140 C im Umluftschränk ca. 3 h getrocknet. Vor und nach der Trocknung wird zurückgewogen, der Feststoffgehalt der gebrochenen Masse beträgt nach der Polymerisation ca. 69 Gew.%.

- Das getrocknete Polymer wird gemahlen und bei 150 – 850 Mikrometer abgesiebt. Es
- 10 weist folgende Eigenschaften auf:

CRC = 37 g/g, AUL 0.3 psi = 10 g/g, Extrahierbare 3h = 14 Gew.%

- 15 20 g dieses pulverisierten Grundpolymers wird nun mit einer Lösung von 0,02 g Ethylen-glycoldiglycidylether und 0,01 g Sorbitanmonococoat in 1,0 g Wasser unter Rühren besprüht und anschließend 1 h bei 150 C auf einem Uhrglas im Umluftschränk getrocknet. Es wird dann nochmals über ein 850 Mikrometer-Sieb gesiebt, um Klumpen zu entfernen.

- 20 Das getrocknete Polymer weist nun folgende Eigenschaften auf:

CRC = 35 g/g, AUL 0.3 psi = 33 g/g, AUL 0.7 psi = 20 g/g,
Extrahierbare 3h = 7 Gew.%

- 25 Beispiel 4

- 30 20 g des pulverisierten Grundpolymers aus Beispiel 3 wird mit einer Lösung von 0,03 g N-Hydroxyethyl-2-Oxazolidinon und 0,01 g Sorbitanmonococoat in 1,0 g Wasser unter Rühren besprüht und anschließend 1 h bei 175 C auf einem Uhrglas im Umluftschränk getrocknet. Es wird dann nochmals über ein 850 Mikrometer-Sieb gesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Das getrocknete Polymer weist nun folgende Eigenschaften auf:

- 35 CRC = 30 g/g, AUL 0.7 psi = 23 g/g, Extrahierbare 3h = 5 Gew.%.

Verfahren zur Herstellung von Polymeren

Zusammenfassung

- 5 Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die Natriumacrylateinheiten enthalten, durch radikalische Polymerisation von Natriumacrylat und gegebenenfalls anderen Monomeren in wässrigem Medium, wobei man eine übersättigte wässrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt. Die so erhaltenen hochkonzentrierten Reaktionsgemische zeichnen sich durch einen hohen Feststoffgehalt und gesteigerte Raum-Zeit-Ausbeute aus.